

A kicserélődési reakciók termodinamikájának tanulmányozása agyagokon

Kobalt kicserélődés Al-montmorilloniton

J. P. SINGHAL és R. P. SINGH

*Mozlim Egyetem, Mérnöki és Technológiai Kar, Aligarh
(India)*

A kationok kicserélődése egyike a legfontosabb jelenségeknek a talajtanban, miután ez a folyamat igen nagy mértékben kihat a talaj tápanyagmegkötő képességére. MARSHALL [10] szerint a fotoszintézis után ez a legjelentősebb kémiai reakció mezőgazdasági szempontból. A kicserélődést számos tényező befolyásolja. WIEGNER szerint azonos vegyértékű ionok esetén a legkevésbé hidratáltak rendelkeznek a legnagyobb kicserélődési energiával és ezeket a legnehezebb az agyag felületéről kicserélni. Kalcium-chabasittal végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy az ioncsere reverzibilis folyamat, melyre a tömeghatás törvénye alkalmazható. Már a XX. század elején alkalmazták a tömeghatás törvényét ionkicserélődéssel foglalkozó tanulmányokban [8]. A VANSELOW [20], valamint KRISHNAMOORTHY és OVERSTREET [9] által levezetett egyenletekből megfelelő egyensúlyi értékeket lehetett számítani a fémkationoknak bentoniton és talajkolloidokon történő kicserélődési reakcióira. Csak a legutóbbi két évtizedben került sor ezen folyamat részletesebb tanulmányozására és a termodinamikai összefüggéseken alapuló koncepciók bevezetésére az agyagok kémiai vizsgálatában.

A montmorillonit fontos ionkicserélő anyag és adszorbens. Az alumínium jelentős szerepet játszik a talajsavanyúsággal kapcsolatban és a növényekkel szemben toxikus is lehet. A kobalt a nitrogénmegkötő baktériumok tevékenysége és az állati takarmányozás szempontjából lényeges. Miután ezek az elemek szokatlan kicserélődési affinitást mutattak és a kobalt nyomelemként is szerepet játszik a talajban, szükségesnek tartottuk a kobalt–alumínium kicserélődés mechanizmusának a vizsgálatát montmorilloniton, a korábbi vizsgálatokban nyert termodinamikai modellek segítségével [1, 3, 16, 17].

Anyag és módszerek

A kicserélődési vizsgálatokhoz indiai eredetű (Akli, Rajasthan) bentonitot alkalmaztunk modellanyagként. A bentonitot diszpergáltuk és a $2\ \mu$ -nál kisebb agyagfrakciót centrifugálással leválasztottuk, majd 2 n NaCl-oldattal

kezelve Na-montmorillonittá alakítottuk. Az Al-montmorillonit szuszpenzió Na-agyagból készült úgy, hogy azt AlCl_3 3,2 pH-értékű normál oldatával ismételtelen kezeltük, majd a felesleges sók eltávolítására ionmentes vízzel mostuk. Az Al-agyag szuszpenzió pH-ja 5,1 volt. Az Al-bentonit kationadszorpciós kapacitását FRINK és PEECH [2] módszerével határoztuk meg, és 70 mgé/100 g montmorillonit értéket kaptunk. Az Al-montmorillonit szuszpenzió koncentrációja 9,3 g/l volt.

A kicszerelődesi izotermát úgy határoztuk meg, hogy az Al-montmorillonit szuszpenzióból üveg dugóval zárható kémcsőbe 10 ml-t adtunk, majd ehhez 0,017 n kobalt-klorid oldat különböző mennyiségeit adagoltuk és a szuszpenzió térfogatát desztillált vízzel 25 ml-re töltöttük fel. Az egyensúly elérésére a kémcsöveket 6 órán keresztül rázattuk, az első kísérlet sorozatban $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ -on, a második sorozatban pedig $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$ -on. A szuszpenziót az egyensúly elérése után centrifugáltuk és a centrifugátumban az alumínium- és kobaltkoncentrációt meghatároztuk. Az alumíniumkoncentráció meghatározása kolorimetriásan aluminon [7] reagenssel, a kobalt meghatározása, ugyancsak kolorimetriásan, 1-nitroso-2-naphtol reagenssel történt [15]. A színintenzitást *Bausch-Lomb Spectronic 20* fotométerrel mértük. Az alumíniumnak az agyagfázisban mutatkozó megfelelő koncentrációját számítással kaptuk az Al-bentonit kationadszorpciós kapacitásának és a centrifugátum alumíniumkoncentrációjának különbsége alapján. A kobalt esetében a rendszerhez adott kobalt mennyiségből vontuk le a centrifugátumban mért kobalt mennyiségét, így kaptuk meg a kobalt koncentrációját az agyagban.

A vizsgálati adatok értékelése

A kicszerelődesi egyensúly az Al-montmorillonit és kobaltion között a következő egyenlettel írható le:



A felül sávval jelölt mennyiségek a megfelelő ion egyenértékkoncentrációit jelzik az agyagfázisban, a jelöletlen mennyiségek pedig a koncentrációját az oldatban. A kobalt és az alumínium ionegyenértéktört értékeit a montmorilloniton és az oldatban a következő kifejezésekből kapjuk [5, 16]:

$$\bar{X}_{\text{Co}} = \frac{\bar{C}_{\text{Co}}}{\bar{C}}, \quad X_{\text{Co}} = \frac{C_{\text{Co}}}{C}$$

$$\bar{X}_{\text{Al}} = \frac{\bar{C}_{\text{Al}}}{\bar{C}} \quad \text{és} \quad X_{\text{Al}} = \frac{C_{\text{Al}}}{C}, \quad \text{ahol } \bar{C} \text{ és } C$$

az ionok összes koncentrációja az agyag- és a folyadékfázisban. A 30°C és 60°C -on mért ionegyenértéktört értékeket az 1. táblázatban adtuk meg. Az adatok alapján állítottuk össze a kicszerelődesi izotermákat (1. ábra). Az izotermák s-alakúak voltak és szelektivitási átfordulást mutattak mindkét hőmérsékleten. Az izotermák egyenestől való eltéréséből következik, hogy az oldatban a kobaltion alacsony móltört értékeinél az alumínium adszorbeálódott erősebben a montmorilloniton, nagyobb koncentrációknál viszont a kobalt kötődött erősebben mindkét hőmérsékleten. Az alacsony koncentrációtartományban

1. táblázat

A Co^{2+} - és Al^{3+} -ionok egyenértéktörtjei és a Co^{2+} —Al-montmorillonit ioncsere-folyamat szelektivitási együtthatói 30 és 60 °C-on

\bar{x}_{Al}	x_{Al}	\bar{x}_{Co}	x_{Co}	$\alpha_{\text{Al}}^{\text{Co}}$	K_c	$\lg K_c$
30 °C						
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000
0,909	0,882	0,031	0,118	0,242	0,0155	-1,8097
0,923	0,773	0,077	0,227	0,284	0,0299	-1,5233
0,823	0,710	0,177	0,290	0,527	0,0727	-1,1385
0,658	0,663	0,342	0,340	1,014	1,0357	0,0154
0,540	0,641	0,460	0,359	1,521	3,0252	0,4809
0,458	0,620	0,542	0,380	1,931	5,3131	0,7253
0,396	0,605	0,604	0,395	2,336	8,3477	0,9216
0,349	0,587	0,651	0,413	2,651	11,0878	1,0449
0,313	0,557	0,687	0,443	2,760	11,8088	1,0723
0,282	0,544	0,718	0,456	3,038	14,5307	1,1617
0,231	0,535	0,767	0,465	3,827	24,2539	1,3847
0,229	0,538	0,771	0,462	3,921	25,4605	1,4090
60 °C						
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000
0,969	0,878	0,032	0,122	0,233	0,0163	-1,7878
0,911	0,798	0,089	0,202	0,386	0,0655	-1,1838
0,808	0,747	0,192	0,253	0,702	0,3746	-0,4264
0,656	0,664	0,344	0,336	1,036	1,0004	0,0017
0,555	0,587	0,445	0,413	1,140	1,4001	0,1461
0,475	0,543	0,525	0,457	1,313	1,9821	0,2971
0,411	0,532	0,589	0,468	1,629	3,3397	0,5237
0,358	0,529	0,642	0,471	2,275	5,5262	0,7424
0,319	0,499	0,681	0,501	2,126	6,1404	0,7882
0,293	0,478	0,707	0,522	2,210	6,6185	0,8208
0,267	0,448	0,733	0,552	2,228	6,5902	0,8189
0,243	0,440	0,757	0,560	2,448	8,1031	0,9087

30 °C-on az alumínium, a nagyobb koncentrációtartományban a kobalt adszorbeálódott jobban, mint 60 °C-on.

A montmorillonitnak a kobalttal szemben mutatott affinitása a szeparációs faktor segítségével fejezhető ki:

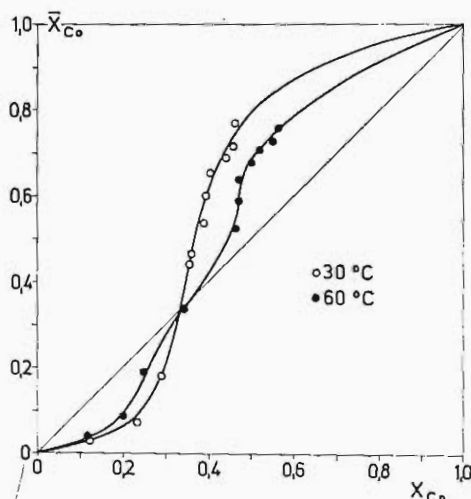
$$\alpha_{\text{Al}}^{\text{Co}} = \frac{\bar{x}_{\text{Co}} x_{\text{Al}}}{\bar{x}_{\text{Al}} x_{\text{Co}}} \quad (2)$$

A szeparációs faktor értékei kezdetben alacsonyabbak voltak 1-nél mind a két hőmérsékleten, jelezve azt, hogy a montmorillonitnak a háromvegyértékű alumíniumionnal szembeni affinitása nagyobb volt, mint a kobaltionnal szembeni. Az alumíniummal szembeni affinitás nagyobb értéke, ahogy azt a szeparációs faktor mutatja, csökkent az oldatban a relatív kobaltkoncentráció növekedésével. A szeparációs faktorok alacsony hőmérsékleten szintén nagyobbak voltak, mint magasabb hőmérsékleten (1. táblázat), jelezve, hogy a kobalt affinitása a montmorillonithoz nagyobb alacsony hőmérsékleten.

Egységnek véve az aktivitási együtthatók arányát [14] híg koncentráció tartományban a különböző értékű egyenérték-törtekhez tartozó szelektivitási koefficiensek értékeit a következő összefüggés alapján számoltuk [12]:

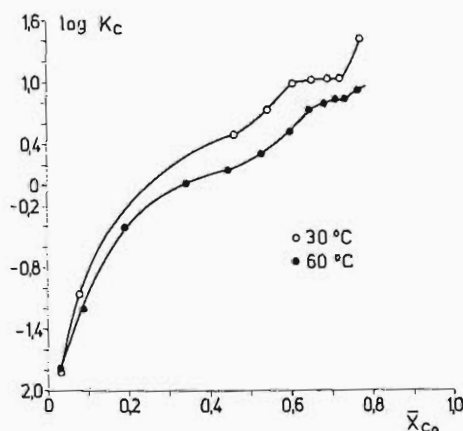
$$K_C = \frac{(\bar{X}_{Co})^3 (X_{Al})^2}{(\bar{X}_{Al})^2 (X_{Co})^3} \quad (3)$$

ahol K_C jelenti a szelektivitási együtthatót. A különböző hőmérsékletekhez tartozó K_C -értékeket (1. táblázat) grafikusan ábrázoltuk a kicszerélhető kobalt egyenértéktört értékének függvényében (2. ábra). A kobalt szelektivitási koefficiense a kicszerélhető kobaltion egyenértéktörtjének növekedésével mindkét esetben és mindkét hőmérsékleten növekedett.



1. ábra

A Co^{2+} —Al-montmorillonit ioncsere-folyamat különböző hőmérsékleten felvett izotermái. Vízszintes tengely: A Co^{2+} -ion egyenértéktörtje az oldatban (X_{Co}). Függőleges tengely: A Co^{2+} -ion egyenértéktörtje a montmorilloniton (\bar{X}_{Co})



2. ábra

Szelektivitási együttható az agyag Co-telítettségének függvényében. Vízszintes tengely: A Co^{2+} -ion egyenértéktörtje a montmorilloniton (\bar{X}_{Co}). Függőleges tengely: Szelektivitási együttható ($\lg K_C$)

Az egyensúly tanulmányozása céljából meghatároztuk a termodinamikai egyensúlyi állandót [3, 19] a következő kifejezés alapján:

$$\ln K = (Z_A - Z_B) + \int_0^1 \ln K_C d\bar{X}_{Co} \quad (4)$$

ahol Z_A és Z_B a megfelelő ionok vegyértéke. A termodinamikai egyensúlyi állandókat az egyenletből számítással kaptuk úgy, hogy integrálással meghatároztuk a görbe által bezárt területet a trapezoid-törvény alkalmazásával. A termodinamikai egyensúlyi állandó értékek 30 °C-on alacsonyabbak voltak, mint 60 °C-on, jelezve, hogy a kobalt nagyobb affinitást mutatott a montmorillonithoz [21] 30 °C-on, mint 60 °C-on.

A Gibbs-féle szabad-energiának a kicserélődési reakciók során bekövetkező változását a következő egyenlet alapján számítottuk:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5)$$

A szabad-energia változások értékét a 2. táblázatban foglaltuk össze. A negatív szabad-energia változások jelzik, hogy a kicserélődési reakció önként ment végbe és a montmorillonit affinitása a kobalttal szemben nagyobb, mint az alumíniummal szemben mindkét hőmérsékleten.

2. táblázat

A Co^{2+} —Al-montmorillonit ioncsere folyamat termodinamikai jellemzői
30 és 60 °C-on

(1) Termodinamikai jellemzők	30 °C	60 °C
K	2,61	4,18
ΔG° Cal/mol	-865,08	-634,37
ΔH° Cal/mol	-3195,22	
ΔS° Cal/mol	-7,36	-7,36

A standard entalpia változások (ΔH°) számítását az alábbi egyenlet segítségével végeztük:

$$\ln \left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (6)$$

a standard entrópia változásokat (ΔS°) pedig a következő egyenletből számítottuk:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (7)$$

A standard entalpia változások és standard entrópia változások számított értékeit ugyancsak a 2. táblázatban foglaltuk össze. A kicserélődést az entalpia változás csökkenése kísérte, jelezve, hogy a folyamat exoterm és a hőmérséklettől függ. Az entalpia csökkenése azt jelzi, hogy a kobalt sokkal erősebben kötődött a montmorillonithoz, mint az alumínium és a talajtani folyamatok során feltehetően nem könnyen deszorbeálódik.

A negatív entrópia változás a kicserélődés folyamán jöllehet nem önként végbemenő reakcióra utal, de jelzi egy magasabbrendű reakció jelenlétét a folyamatban. A magasabb reakciórend a rendszerben a kobaltion körüli hidratációs burokra vezethető vissza, mely érintetlen marad és a kobalt a montmorillonit felületén a Stern-réteg specifikus helyein kötődik [18].

Az alumínium- és kobaltionok aktivitási koefficiensei a felületi fázisban a következő kifejezésekből számíthatók [6, 17]:

$$\ln f_{\text{Al}} = \bar{X}_{\text{Co}} \ln K_C - \int_0^{\bar{X}_{\text{Co}}} \ln K_C d\bar{x} \quad (8)$$

$$\ln f_{\text{Co}} = (\bar{X}_{\text{Co}} - 1) \ln K_C - \int_0^{\bar{X}_{\text{Co}}} \ln K_C d\bar{x}_{\text{Co}} \quad (9)$$

3. táblázat

Különböző Al—Co összetételű montmorillonit-felület aktivitási koefficiensei
30 és 60 °C-on

30 °C			60 °C		
\bar{X}_{Co}	f_{Al}	f_{Co}	\bar{X}_{Co}	f_{Al}	f_{Co}
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,031	0,878	57,398	0,032	0,878	54,598
0,077	0,905	29,964	0,089	0,970	14,880
0,177	0,779	11,823	0,192	1,234	3,287
0,342	1,363	1,310	0,344	1,568	1,568
0,460	2,014	0,670	0,445	1,786	1,271
0,542	2,665	0,502	0,525	2,117	1,062
0,604	3,456	0,415	0,589	2,829	0,852
0,651	4,096	0,368	0,642	3,935	0,712
0,687	4,263	0,361	0,681	4,179	0,684
0,718	4,953	0,343	0,707	4,393	0,664
0,767	7,389	0,307	0,733	4,437	0,670
0,771	7,768	0,304	0,757	5,155	0,638

A számított aktivitási koefficiens értékeket a 3. táblázatban adtuk meg. Az alumínium aktivitási koefficienseinek értéke mindkét hőmérsékleten állandó növekedést mutatott a kicszerélhető kobalt egyenértéktört értékének a növekedésével. Ezzel egyidejűleg a kicszerélhető kobaltra vonatkozó aktivitási koefficiens értéke fordított irányban változott. A szilárd fázisban a kicszerélhető ionokra ilyen magas aktivitási koefficiens értékeket más szerzők is közölnek [1, 13] olyan esetekben, amikor különböző töltésű ionok lépnek kölcsönhatásba nem ideális felületű adszorbensen. Ezek az aktivitási koefficiensok tehát jelzik a montmorillonitfelület kifejezett heterogenitását.

A heterogén rendszerek ideálistól való eltéréseinek tanulmányozásához a kölcsönhatás számítását a következő termodinamikai függvények, ill. egyenletek segítségével végeztük [4, 21]:

$$\Delta G_m^x = RT (\bar{X}_{Co} \ln f_{Co} + \bar{X}_{Al} \ln f_{Al}) \quad (10)$$

$$\Delta H_m^x = -RT^2 \left[\bar{X}_{Co} \frac{\delta \ln f_{Co}}{\delta T} + \bar{X}_{Al} \left(\frac{\delta \ln f_{Al}}{\delta T} \right) \right] \quad (11)$$

$$\Delta G_m^x = \Delta H_m^x - T \Delta S_m^x \quad (12)$$

ahol ΔG_m^x , ΔH_m^x , ΔS_m^x jelzik a keveredés szabad-energia, entalpia és entrópia feleslegét. A számított értékeket a 4. táblázatban foglaltuk össze. A keveredés folytán előálló szabad-energia felesleg kezdetben növekedett, majd fokozatosan csökkent a kobaltkoncentráció növekedésével mindkét hőmérsékleten. A szabad-energia felesleg értékei 30 °C-on kezdetben pozitívak voltak, majd negatív értékekre csökkentek. 60 °C-on ugyan mindkét érték pozitív volt, de a kobaltion koncentrációjának növekedésével értéke csökkent. Ez azt jelenti, hogy az ionok heterogén keverékének szelektivitása, összehasonlítva a tiszta alakkal, a kicszerélődés folyamán változott és az ideális viselkedéstől való eltérés főleg az ionok kevésbé stabil keverékében fordult elő a montmorillonit felületén.

4. táblázat

A montmorillonit felületén lejátszódó Al^{3+} – Co^{2+} ioncsere keveredési szabadenergia, entalpia és entrópia felesleg értékei (ΔG_m^x , ΔH_m^x , ΔS_m^x) 30 és 60 °C-on

30 °C				60 °C			
\bar{X}_{Co}	ΔG_m^x	ΔH_m^x	ΔS_m^x	\bar{X}_{Co}	ΔG_m^x	ΔH_m^x	ΔS_m^x
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,031	0,061	0,000	0,000	0,032	0,000	0,000	0,000
0,077	100,093	–54,810	–0,511	0,089	137,835	0,000	–0,414
0,460	116,554	–36,540	–0,505	0,344	300,591	–1103,346	–4,216
0,542	44,620	–1425,059	–4,850	0,445	286,008	–441,338	–2,184
0,604	–26,109	–2192,399	–7,322	0,525	258,243	–1610,885	–5,613
0,651	–94,425	–2502,989	–8,572	0,589	221,332	–2537,695	–8,285
0,687	–149,959	–2649,145	–9,238	0,642	177,596	–2979,033	–9,479
0,718	–191,805	–2667,419	–9,436	0,681	131,275	–3177,635	–9,937
0,767	–270,432	–2959,739	–10,661	0,707	94,563	–3177,635	–8,826
0,771	–271,819	–2904,929	–10,484	0,733	69,978	–3243,836	–9,948
				0,757	36,116	–3398,304	–10,314

A keveredési entalpiák és entrópiák a kicserélődés folyamán negatívak voltak. Ezek az értékek azt jelzik, hogy az alumínium- és kobaltionok keveréke sokkal erősebben kötődik az agyag felületén és eloszlása sokkal rendezettebb a hetero-ionos kicserélőn, mint a tiszta formák esetében.

A második szerző köszönetét fejezi ki a munkához nyújtott segítségért a U.G.C.-nek (India), mely a post-doktoriális ösztöndíjat biztosította.

Összefoglalás

A kobalt és alumínium közötti ionkicserélődési reakciót tanulmányoztuk montmorillonit felületén termodinamikai függvények segítségével. A kicserélődési izotermák, szeparációs faktorok, szabad-energia változások azt mutatták, hogy a reakció önként megy végbe és a montmorillonit agyag affinitása a kobaltionhoz nagyobb, mint az alumíniumionhoz. Az ionok az agyag felületéhez erősen kötődtek a Stern-rétegben egy magas rendezettségű rendszert alkotva. Az aktivitási együtthatók és a termodinamikai függvények értékei heterogén kicserélődést jeleztek, arra utaltak, hogy a rendszer viselkedése nem volt ideális, és a megfelelő tiszta formákkal összehasonlítva többé-kevésbé stabil, bár erősebben rendezett és erősebben kötött ionkeverék jött létre.

Irodalom

- [1] DIEST, J. & TALIBUDEEN, O.: Ion exchange in soils for the ion pairs K–Ca, K–Rb and K–Na. J. Soil Sci. 18. 125–137. 1967.
- [2] FRINK, C. R. & PEECH, M.: Hydrolysis and exchange reactions of the aluminium ion in hectorite and montmorillonite suspensions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27. 527–530. 1963.
- [3] GAINES, G. L. & THOMAS, H. C.: Adsorption studies on clay minerals. J. Chem. Phys. 21. 714–718. 1953.

- [4] GAST, R. G. & KLOBE, W. D.: Sodium-lithium exchange equilibria on vermiculite at 25 and 50 °C. *Clays and Clay Min.* **19**, 311–319. 1971.
- [5] HELFFERICH, F.: *Ion Exchange*. Ser. Adv. Chemistry. McGraw—Hill. New York. 1962.
- [6] HOWERY, D. G. & THOMAS, H. C.: Ion exchange on mineral clinoptilolite. *J. Phys. Chem.* **69**, 531–537. 1965.
- [7] JACKSON, M. L.: *Soil Chemical Analysis*. Prentice-Hall. New York. 1958.
- [8] KERR, H. W.: The nature of base exchange and soil acidity. *J. Amer. Soc. Agron.* **20**, 309–335. 1928.
- [9] KRISHNAMOORTHY, C. & OVERSTREET, R.: Behaviour of hydrogen in ion-exchange reactions. *Soil Sci.* **69**, 87–95. 1950.
- [10] MARSHALL, C. E.: *Colloids in Agriculture*. Arnold. London. 1935.
- [11] MOORE, W. J.: *Physical Chemistry*. 4th ed. Prentice-Hall. New York. 1969.
- [12] REICHENBERG, D.: Ion exchange selectivity. In: Marinsky, J. A.: *Ion Exchange*, a Series in Advances. Vol. 1. M. Dekker. New York. 1966.
- [13] ROBINSON, R. A. & STOKES, R. H.: Tables of osmotic and activity coefficients of electrolytes in aqueous solutions at 25 °C. *Trans. Faraday Soc.* **45**, 612. 1949.
- [14] ROBINSON, R. A. & STOKES, R. H.: *Electrolyte Solutions*. Butterworths. London. 1959.
- [15] SANDELL, E. B.: *Colorimetric Determinations of Traces of Metals*. Interscience. New York. 1944.
- [16] SINGHAL, J. P. & SINGH, R. P.: Thermodynamics of cobalt(II)-sodium exchange on montmorillonite clay. *J. Soil Sci.* **24**, 271–276. 1973.
- [17] SINGHAL, J. P., SINGH, R. P. & KUMAR, D.: Thermodynamics of ion exchange equilibria involving Fe^{2+} ion on Na^+ -montmorillonite. *J. Indian chem. Soc.* **52**, 380–384. 1975.
- [18] SINGHAL, J. P., SINGH, R. P. & KUMAR, D.: Thermodynamics of ion exchange equilibria involving Al-ions in Na- and Ca-illites. *Colloid. Polymer. Sci.* **253**, 139–143. 1975.
- [19] SINGHAL, J. P. et al.: Thermodynamics of the exchange of nicotine on Al-montmorillonite. *J. Soil Sci.* **27**, 42–47. 1976.
- [20] VANSANT, E. F. & UTTERHOEVEN, J. B.: Thermodynamics of the exchange of n-alkylammonium ions on Na-montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **20**, 47–54. 1972.
- [21] VANSELOW, A. P.: Equilibrium of the base-exchange reactions of bentonites, permittites, soil colloids and zeolites. *Soil Sci.* **33**, 95–113. 1932.

Érkezett: 1976. március 11.

Studies on the Thermodynamics of Ion Exchange in Clays: Cobalt Exchange on Al-Montmorillonite

J. P. SINGHAL and R. P. SINGH

Chemical Laboratories, Faculty of Engineering and Technology, Muslim University, Aligarh (India)

Summary

The ion exchange reaction between cobalt and aluminium on montmorillonite surface was studied with the help of thermodynamic formulations.

The exchange isotherms, separation factors and free energy changes were indicative of a spontaneous reaction with a higher preference for cobalt by the montmorillonite clay. The ion was strongly held to the clay in the Stern-layer resulting in a greater order in the system. The activity coefficients and the excess thermodynamic functions indicated a heterogeneous exchange with the system behaving as non-ideal and producing a more or less stable though more ordered and strongly bound mixture of ions as compared to the pure forms.

Table 1. Values of equivalent ionic fractions of aluminium and cobalt and selectivity quotients at 30 °C and 60 °C for the cobalt exchange with Al-montmorillonite.

Table 2. Thermodynamic values for the cobalt exchange with Al-montmorillonite at 30 °C and 60 °C. (1) Thermodynamic parameters.

Table 3. The surface phase activity coefficient for different Al—Co compositions at the montmorillonite surface at 30 °C and 60 °C.

Table 4. The excess free energies, enthalpies and entropies of mixing, ΔG_m^x , ΔH_m^x , ΔS_m^x for Al—Co exchange on montmorillonite at 30 °C and 60 °C.

Figure 1. Exchange isotherms of cobalt on Al-montmorillonite at different temperatures. Horizontal axis: Equivalent ionic fraction of cobalt in solution (X_{Co}). Vertical axis: Equivalent ionic fraction of cobalt in montmorillonite (\bar{X}_{Co}).

Figure 2. Selectivity quotient as a function of cobalt fraction in clay. Horizontal axis: Equivalent ionic fraction of cobalt in montmorillonite (\bar{X}_{Co}). Vertical axis: Selectivity quotient ($\log K_c$).

Etude sur la thermodynamique de l'échange des ions dans des argiles: échange du cobalt sur Al-montmorillonite

J. P. SINGHAL et R. P. SINGH

Laboratoires Chimiques, Faculté de Technologie, Université Musulmane, Aligarh (Indes)

Résumé

Les réactions d'échange des ions de cobalt et d'aluminium sur la surface de montmorillonite étaient étudiées à l'aide des fonctions thermodynamiques.

Les isothermes d'échanges, les facteurs de séparation et les changements de l'énergie libre ont indiqué une réaction spontanée et l'affinité plus forte de l'argile montmorillonite aux ions de cobalt. Les ions étaient fortement liés à la surface de l'argile dans la couche-Stern formant un système de l'ordre plus grand. Les coefficients d'activité et les valeurs des fonctions thermodynamiques indiquent des échanges hétérogènes montrant, en même temps, que le système ne semble pas d'être idéal et produit une mixture d'ions plus ou moins stable, mais plus ordonnée et plus fortement liée en comparaison aux autres formes pures.

Tableau 1. Valeurs des fractions d'équivalence des ions de cobalt et d'aluminium et quotients de sélectivité pour l'échange de Co^{2+} avec Al-montmorillonite à 30 °C et 60 °C.

Tableau 2. Valeurs thermodynamiques pour l'échange ionique de Co avec Al-montmorillonite à 30 °C et 60 °C. (1) Paramètres thermodynamiques.

Tableau 3. Coefficients de l'activité à la surface de montmorillonite pour différentes compositions Al—Co à 30 °C et 60 °C.

Tableau 4. Valeurs de l'énergie libre excédente, d'enthalpie et d'entropie d'échange (ΔG_m^x , ΔH_m^x , ΔS_m^x) des ions Al—Co sur la surface de montmorillonite à 30 °C et 60 °C.

Изучение термодинамики обменных реакций на глинах. Обмен кобальта на AL-монтмориллоните

Е. П. СИНГАЛ и Р. П. СИНГ

Мослим Университет, Инженерный и Технологический факультет, Алигарх (Индия)

Резюме

Используя термодинамические зависимости, изучали реакции обмена между кобальтом и алюминием, проходящие на поверхности монтмориллонита. Изотермы обмена, сепаративные факторы, изменение свободной энергии показывают, что реакция самопроизвольно идет до конца и аффиния монтмориллонитовой глины к кобальту выше, чем к алюминию. Ионы прочно связываются на поверхности монтмориллонитовой глины в слое-Stern, образуя высокоорганизованную систему. Коэффициенты активности и величины термодинамических зависимостей показали, что система ведет себя как не идеальная и по сравнению с соответствующими чистыми формами является более-менее стабильной, хотя образовалась более упорядоченная и прочно связанная смесь ионов.

Табл. 1. Эквивалентные доли ионов Co^{2+} и Al^{3+} и коэффициенты селективности процесса обмена Co^{2+} — AL-монтмориллонит, при температурах 30 и 60 °C.

Табл. 2. Термодинамические показатели процесса обмена Co^{2+} — AL-монтмориллонит при температуре 30 и 60°C. (1) Термодинамические показатели.

Табл. 3. Коэффициенты активности поверхности монтмориллонита с различным составом AL—Co при температуре 30 и 60°C.

Табл. 4. Избыточная энергия смешивания при ионном обмене AL^{3+} — Co^{2+} , проходящем на поверхности монтмориллонита, величины энтальпии и энтропии (ΔG_m^x , ΔH_m^x , ΔS_m^x) при температурах 30 и 60°C.

Рис. 1. Изотермы процесса обмена Co^{2+} — AL — монтмориллонит, снятые при различных температурах. По горизонтальной оси: эквивалентные доли иона Co^{2+} в растворе (X_{Co}). По вертикальной оси: эквивалентные доли иона Co^{2+} на монтмориллоните (\bar{X}_{Co}).

Рис. 2. Коэффициенты селективности в зависимости от насыщенности глины Co. По горизонтальной оси: эквивалентные доли иона Co^{2+} на монтмориллоните (\bar{X}_{Co}). По вертикальной оси: коэффициенты активности ($\log K_C$).